

기기분석을 이용한 클링커의 유리산화칼슘 정량

차 완 호* · 김 성 수

(아세아시멘트)

I. 서 론

클링커 중의 유리산화칼슘(이하 "f-CaO")은 950°C 전후에서 석회석(CaCO₃)의 분해에 의하여 생성된 CaO가 소성과정을 거치면서 1,200°C 부근에서 클링커 광물형성에 소비된 후 최종 클링커에 잔존하는 CaO량으로써, 이러한 f-CaO는 소성시간 및 소성온도가 부족하거나 원료 중에 粗粒粒子가 많은 경우 클링커 중에 다량으로 잔존되기 때문에, 킬른 운전과 시멘트 품질관리의 지표가 되는 주요 분석항목 중 하나이다.

f-CaO를 분석하는 방법으로는 주로 신속 정량 방법인 에틸렌글리콜을 용매로 한 산염기 적정법(이하 "적정법")이 일반적으로 채택·사용되고 있으며, 분말도 조정이나 강제교반 등에 의해 f-CaO의 용출을 촉진시켜 분석시간을 단축시키는 방법도 제안되고 있다.^{1,2)}

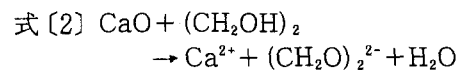
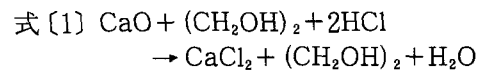
그러나 적정법은 산·염기적정을 수단으로 하기 때문에 여과·적정 등의 조작이 번거롭고 분석시간, 분석절차에 따라 오차를 수반할 수 있으며, f-CaO 분석의 자동화가 어려운 등의 단점이 지적되고 있다.

본 연구에서는 에틸렌글리콜에 용출된 f-CaO 량에 따라 용액 중의 전기전도도가 변하는 원리를 이용하여 전도도미터(Conductivitymeter)에 의한 f-CaO 정량방법(이하 "전도도법")에 대하여 검토하였으며, 주요 내용으로는 시료 전처리 과정에 따른 측정값 변화(f-CaO 용출조건 검토), 표준용액에 의한 f-CaO-Conductivity 검량선 작성, 공정 클링커와 시멘트의 f-CaO 측정 및 검정 등을 기존의 적정법과 비교하여 실시하였다.

II. 기기분석 개요

1. 측정원리

기존 분석방법인 적정법의 측정원리는 f-CaO를 에틸렌글리콜에 용해시킨 염기성 용액을 산성인 HCl로 적정하여, 소비된 HCl량으로써 f-CaO를 계산하는 것이다. (式 [1] 참조)



이에 대하여 전도도법은 클링커 중의 f-CaO가 에틸렌글리콜에 용해되면 용액중에 Ca²⁺ 이온이 용출됨으로써 전기전도성을 띠게 되는데, 이 Ca²⁺ 이온의 농도에 비례하는 전기전도도를 측정함으로써 f-CaO를 정량하는 원리상의 차이가 있다. (式 [2] 참조)

따라서 전도도법의 경우 비교적 분석절차가 단순하고 신속한 정량이 가능하기 때문에 클링커 f-CaO 정량의 On-Line化에 유용한 수단이 되고 있다.³⁾

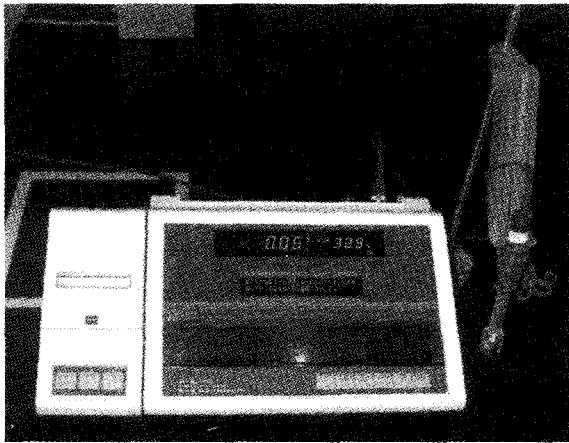
2. 측정장치 및 측정방법

2.1 측정장치

본 시험에 사용한 전도도미터의 사양을 <표 1>에 나타내었다. 전도도미터는 전극과 본체로 구성되어 있으며, Conductivity 2,000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 온도 100°C까지 측정 가능하다.

〈표 1〉 전도도미터 (Conductivitymeter) 4)

| 구 분 | 사 양 |
|---------|---|
| Model | • AOL-40 (日本, DKK社製) |
| 구 성 | • 전극 : Conductivity, 온도 Sensor • 본체 : Controller 내장 |
| 측 정 범 위 | • Conductivity : 0~2,000 μ S/cm • 온도 : -9.9~99.9 $^{\circ}$ C • 저항 : 0.02k Ω cm~100M Ω cm |
| 기 타 | • 온도보정기능 내장 (자동수행) • 측정범위 자동변환 기능 • 표준용액에 의한 정기적인 Electrode 보정기능 |



2.2 측정방법

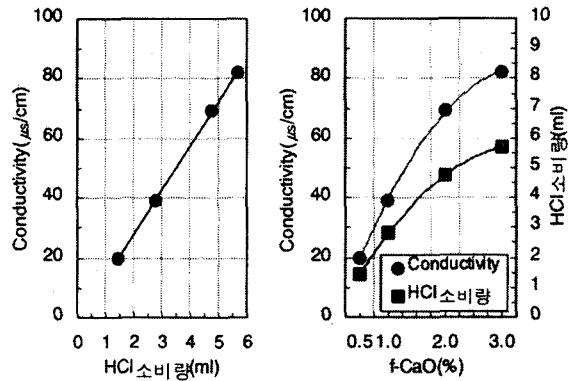
전도도법은 시료를 정해진 분말도까지 미분쇄하고, 1g을 특급 에틸렌글리콜(80ml)에 일정 온도·시간동안 용해한 후, 용액에 전극을 완전히 담그고 전기전도도(Conductivity)를 측정하였다. 적정법은 KS L 5120에 준하였다.

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

1. 예비시험

1.1 전도도와 적정값의 관계

전도도법으로서 적정법의 대체적용이 가능한지 여부를 파악하기 위하여, CaO 특급시약을 65 $^{\circ}$ C~30분간(KS L 5120) 용해하여 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%의 표준용액을 만들고 Conductivity와 HCl 소비량을 각각 측정하였다.



〈그림 1〉 Conductivity, HCl 소비량, f-CaO의 관계 (CaO 특급시약, 65 $^{\circ}$ C, 30분)

측정결과 〈그림 1〉의 좌측 그림에서와 같이 두 값 사이에는 직선의 비례관계를 나타내어 전도도법으로서 적정법의 대체가 가능함을 알 수 있다.

한편 우측그림의 f-CaO-Conductivity-HCl 소비량 사이의 관계에서는 f-CaO 함량이 증가함에 따라 두 값 공히 직선적으로 증가하지 못하고 증가폭이 둔화되고 있는데, 이는 용출조건(65 $^{\circ}$ C-30분)이 충분하지 못함에 기인하는 것으로 추정되며, 따라서 f-CaO 용출조건에 대하여도 검토가 필요함을 알 수 있다.

1.2 기기 재현성

앞에서 제조한 f-CaO 1.0%, 3.0% 표준용액을 각각 5회 반복하여 Conductivity를 측정하였다.

그 결과 〈표 2〉에서와 같이 기기의 재현성은 양호한 것으로 나타났다.

〈표 2〉 전도도미터 측정 재현성 (CaO 특급시약, 65 $^{\circ}$ C, 30분)

| 반복 횟수 | Conductivity (μ S/cm) | |
|-------|----------------------------|--------|
| | 1.0 % | 3.0 % |
| 1 회 | 38.9 | 81.3 |
| 2 회 | 39.3 | 82.2 |
| 3 회 | 39.2 | 81.6 |
| 4 회 | 38.7 | 82.8 |
| 5 회 | 39.1 | 83.1 |
| 표준 편차 | 0.2408 | 0.7648 |
| 변동 계수 | 0.62 % | 0.93 % |

2. f-CaO 용출조건의 검토

2.1 온도와 시간

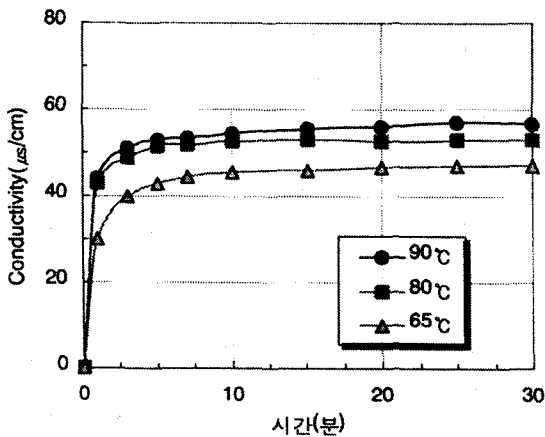
공정에서 채취한 f-CaO 1.1% 클링커를 이용하여 용출온도와 시간에 따른 Conductivity 변화를 조사하였다. 그 결과 <그림 2>에서와 같이 용출온도가 증가함에 따라 Conductivity가 증가하였지만, 80°C 이상에서는 안정적인 Conductivity 값을 나타내었다. 또한 용출시간에 있어서는 5분간의 용출로도 대부분의 f-CaO가 용출되는 것으로 나타났다. 따라서 온도 80°C, 5분간 가열교반을 적정 용출조건으로 설정하였다.

2.2 분말도

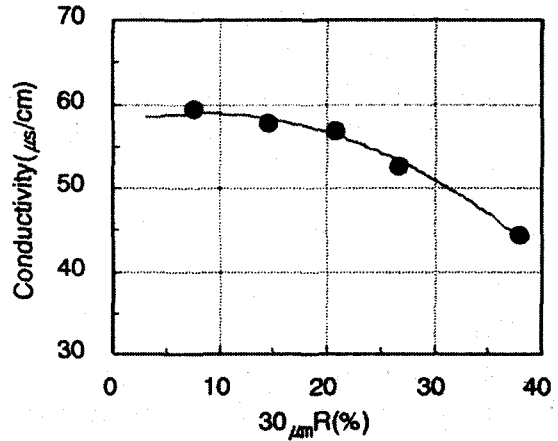
동일한 공정 클링커 (f-CaO 1.1%)에 대하여 Vibrating Mill을 이용하여 분쇄시간별로 30 μ m 잔사를 측정하고 각각을 80°C-5분-교반 조건에서 Conductivity를 측정하였다. (<그림 3> 참조) 측정결과 30 μ m 잔사가 감소함에 따라 Conductivity는 증가하였지만 30 μ m 잔사 20% 이하 범위에서는 안정된 Conductivity값을 나타내었으며, 따라서 시료의 분말도 조건으로는 30 μ m 잔사 20% 이하(Vibrating Mill : 50g, 60초 분쇄)에서 양호한 용출조건을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

2.3 여과조작

<표 3>에 f-CaO 분석과정 중 용액의 여과조작 여부에 따른 Conductivity 변화를 나타내었다.



<그림 2> 용출온도와 시간에 따른 Conductivity 변화(f-CaO 1.1% 공정 클링커, Vibrating Mill : 50g, 60초 분쇄, 교반조건)



<그림 3> 시료 분말도에 따른 Conductivity 변화(f-CaO 1.1% 공정 클링커, 80°C, 5분, 교반조건)

표에서와 같이 여과에 따른 Conductivity 차이는 무시 가능한 것으로 나타났으며, 따라서 전도도법의 경우 여과조작의 생략이 가능한 것으로 나타났다.

3. 검량선 작성

2. 항의 f-CaO 용출조건에 준하여, 표준용액을 이용한 f-CaO-Conductivity 검량선을 작성하였다.

3.1 표준용액 제조 및 측정

검량선 작성을 위한 표준용액 제조 및 Conductivity 측정방법은 다음과 같다.

- (1) CaCO₃ 특급시약을 950°C에서 완전히 탈탄산시킨다.
- (2) 탈탄산된 CaO를 0.5~4.0% 범위에서 8수준으로 Weighing한다.
- (3) 각각을 80ml의 예열된 에틸렌글리콜에 넣고

<표 3> 시료 분말도 및 여과조작 여부에 따른 Conductivity 시험결과(상동 조건)

| 30 μ mR (%) | Conductivity (μ s/cm) | |
|-----------------|----------------------------|------|
| | 여과전 | 여과후 |
| 38.0 | 44.3 | 44.8 |
| 26.8 | 52.7 | 53.0 |
| 20.7 | 56.9 | 56.8 |
| 14.5 | 57.8 | 57.9 |
| 7.7 | 59.5 | 59.2 |

80℃로 유지된 물중탕에서 5분간 교반용해시켜 표준용액을 제조한다.

- (4) 상온에 이를 때까지 Conductivity를 측정하고 그때의 측정온도 및 Conductivity를 기록한다.

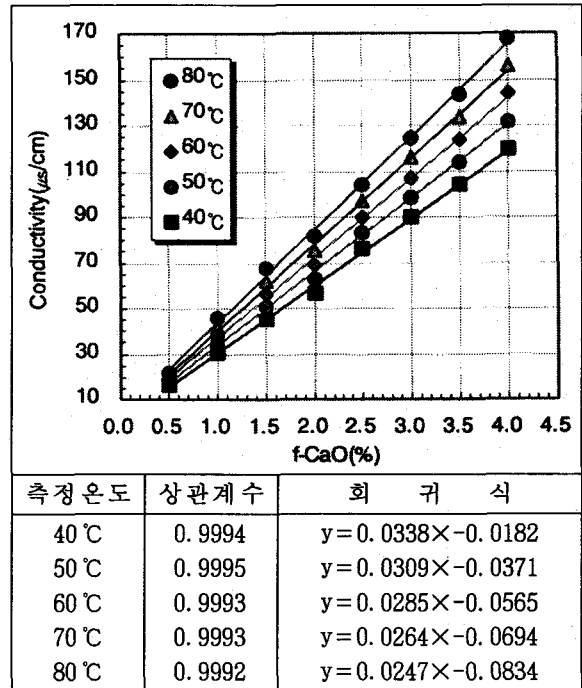
3.2 검량선 작성 결과

상기 방법으로 작성한 검량선을 <그림 4>에 나타내었다.

각 측정온도(40~80℃)에서의 검량선은 f-CaO와 Conductivity 사이에 매우 높은 상관계수를 나타내었으며, 직선의 양호한 회귀식을 나타내었다. 그러나 측정온도에 따른 검량선의 기울기 변화를 고려할 필요가 있다.

따라서 이를 보정하는 방법으로써 동일온도에서 측정하여 해당 검량선식으로 계산하거나, 측정온도-Conductivity-f-CaO Table Chart를 이용하는 방법이 있다. 여기에서는 적용시의 편의성을 고려하여 Table Chart를 이용하기로 하였다.

<표 4>에 Table Chart의 일부를 나타내었다. 전도도미터를 이용하여 측정온도와 Conductivity



<그림 4> 측정온도별 검량선 작성 결과

를 측정하면, 이 Chart를 이용하여 쉽게 f-CaO를 구할 수 있다.

<표 4> Table Chart (측정온도-Conductivity-f-CaO)

| ℃ μS/cm | 80 | 79 | 78 | 77 | 76 | 75 | 74 | 73 | 72 | 71 | 70 | 69 | 68 | 67 | 66 | 65 | 64 | 63 | 62 | 61 | 60 | | 40 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|------|
| 40 | 0.90 | 0.91 | 0.92 | 0.93 | 0.94 | 0.94 | 0.95 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.09 | | 3.70 |
| 41 | 0.93 | 0.94 | 0.94 | 0.95 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 1.01 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | | 3.73 |
| 42 | 0.95 | 0.96 | 0.97 | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | | 3.76 |
| 43 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | | 3.80 |
| 44 | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | | 3.83 |
| 45 | 1.03 | 1.04 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.22 | 1.23 | | 3.86 |
| 46 | 1.05 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.21 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.26 | | 3.90 |
| 47 | 1.08 | 1.09 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | | 3.93 |
| 48 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.21 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | | 3.96 |
| 49 | 1.13 | 1.14 | 1.14 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.32 | 1.33 | 1.34 | | 4.00 |
| 50 | 1.15 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.21 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | | 4.03 |
| 51 | 1.18 | 1.18 | 1.19 | 1.20 | 1.21 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | 1.32 | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | 1.39 | 1.40 | | 4.07 |
| 52 | 1.20 | 1.21 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.38 | 1.39 | 1.40 | 1.41 | 1.43 | | 4.10 |
| 53 | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.34 | 1.35 | 1.37 | 1.38 | 1.39 | 1.40 | 1.42 | 1.43 | 1.44 | 1.46 | | 4.13 |
| 54 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.31 | 1.32 | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | 1.38 | 1.39 | 1.41 | 1.42 | 1.43 | 1.44 | 1.46 | 1.47 | 1.48 | | 4.17 |
| 55 | 1.27 | 1.28 | 1.29 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.34 | 1.35 | 1.36 | 1.37 | 1.38 | 1.40 | 1.41 | 1.42 | 1.43 | 1.45 | 1.46 | 1.47 | 1.49 | 1.50 | 1.51 | | 4.20 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 120 | 2.88 | 2.90 | 2.92 | 2.94 | 2.96 | 2.99 | 3.01 | 3.03 | 3.06 | 3.08 | 3.10 | 3.13 | 3.15 | 3.18 | 3.20 | 3.23 | 3.26 | 3.28 | 3.31 | 3.34 | 3.36 | | 6.40 |

〈표 5〉 측정값 재현성

| 구분 회 | 클링커 | | 시멘트 | |
|---------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | Con. ($\mu\text{s/cm}$) | f-CaO (%) | Con. ($\mu\text{s/cm}$) | f-CaO (%) |
| 1 | 58.8 | 1.46 | 46.8 | 1.17 |
| 2 | 58.6 | 1.46 | 46.7 | 1.17 |
| 3 | 58.9 | 1.46 | 46.3 | 1.15 |
| 4 | 58.6 | 1.46 | 46.8 | 1.17 |
| 5 | 59.1 | 1.49 | 46.9 | 1.17 |
| 평균 | | 1.47 | | 1.17 |
| 표준편차 | - | 0.0134 | - | 0.0089 |
| 변동계수 | | 0.91% | | 0.76% |

3.3 측정값 재현성

작성된 검량선을 이용하여 공정에서 채취한 클링커와 시멘트를 각각 5회 반복하여 Conductivity를 측정하고 f-CaO를 계산하여 측정값의 재현성을 조사하였다.

그 결과 〈표 5〉에서와 같이 양호한 측정 재현성을 나타냈다.

4. 공정시료 측정 및 검정

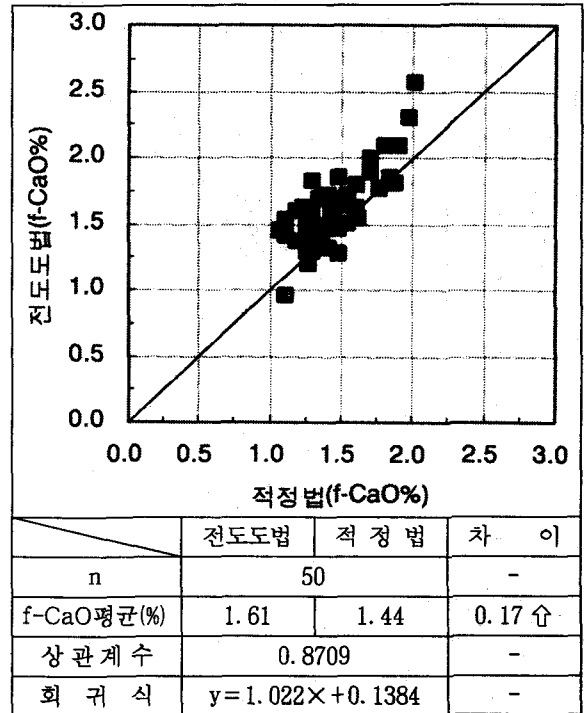
4.1 공정 클링커 분석

공정에서 채취한 클링커 50개 시료에 대하여 각각 전도도법과 적정법으로 비교 분석하고, 그 결과를 〈그림 5〉에 나타내었다.

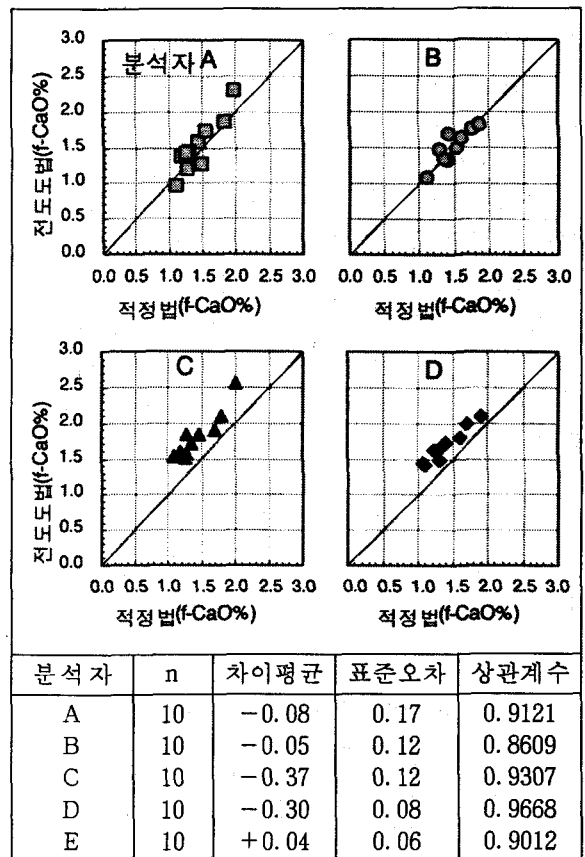
전도도법과 적정법간에는 상관계수 0.87로써 비교적 양호한 상관관계를 나타내었으나, f-CaO 평균값은 전도도법이 0.17 높은 값을 나타내어 두 방법간에 분석차이가 존재하는 것으로 나타났다. 이는 산포도에서 Data가 중심선에서 약간 윗쪽으로 편중해서 분포하고 있음에서도 알 수 있다.

따라서 이러한 차이가 발생하는 요인분석을 위하여 50개 데이터를 각 분석자별로 층별하고 그 결과를 〈그림 6〉에 나타내었다.

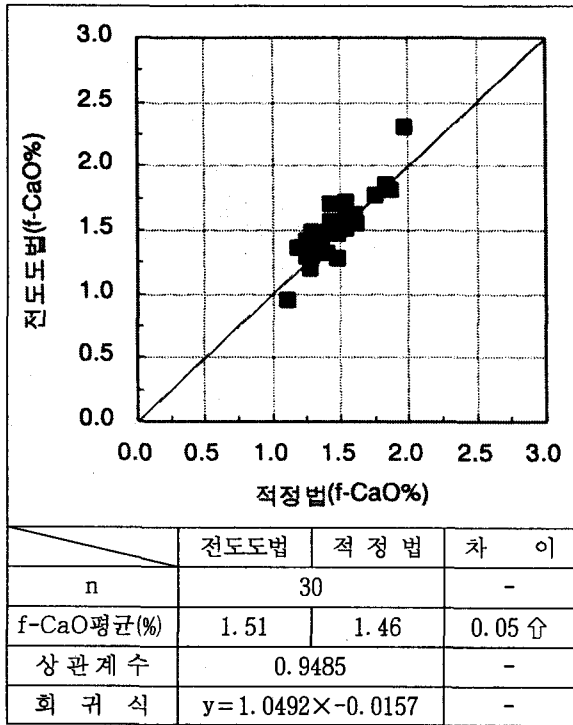
분석자간 DATA 층별 결과 분석자 A와 B는 두 방법간의 데이터 산포가 비교적 중심선에 위치하여 양호한 반면, 그러나 분석자 C와 D의 경우에는 데이터 산포가 중심선에서 한쪽으로 편중



〈그림 5〉 공정 클링커 분석 결과



〈그림 6〉 분석자간 DATA 층별 결과



<그림 7> 공정 클링커 분석 결과(분석자 C, D 제외시)

되어 분포하고 있으며 평균의 차이값 역시 큰값을 나타내어 전도도법과 적정법 사이의 평균값 차이의 주요인임을 알 수 있다.

이와 같이 적정법의 경우, 각 분석자의 상관관계는 높게 나타났으나 분석자간의 성향차이에 의해서도 분석오차가 발생됨을 알 수 있다.

<그림 7>은 데이터 차이의 주원인인 분석자 C와 D를 제외하고 산포도를 재작성해본 결과이다.

전도도법과 적정법 사이에 양호한 상관관계를 나타내었으며 f-CaO 평균값은 유사한 것으로 나타났다.

따라서 클링커의 f-CaO 분석에 있어서 전도도법의 대체사용이 가능하며 이러한 경우 분석자에 따른 적정법의 오차까지 감소시킬 수 있을 것으로 예상된다.

<표 6> 석고가 전도도에 미치는 영향

| | Blank Test | 화학석고 | | 탈황석고 | |
|-----------------------------------|------------|------|------|------|------|
| | | 이수 | 반수 | 이수 | 반수 |
| Conductivity ($\mu\text{s/cm}$) | 1.04 | 4.93 | 2.16 | 2.28 | 1.46 |

4.2 공정시멘트 분석

앞에서 작성한 클링커 검량선을 시멘트의 f-CaO 측정에 확대 적용하기 위한 예비시험으로써, 석고가 f-CaO 정량시 전도도에 미치는 영향을 조사하였다.

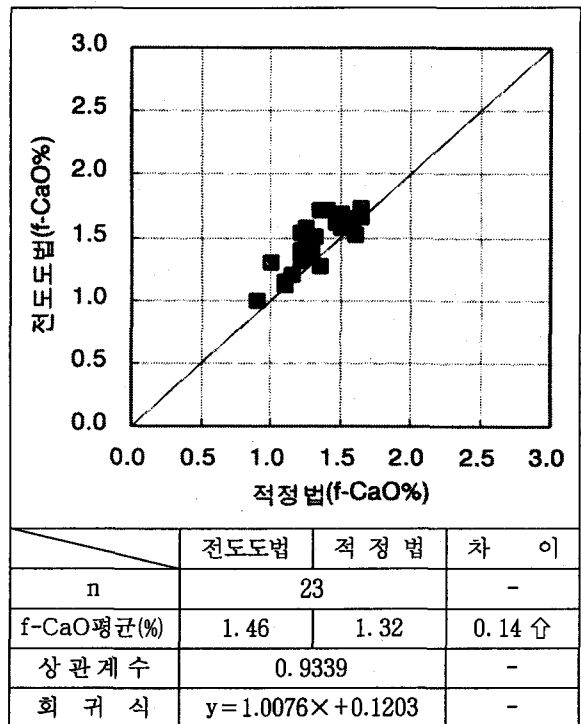
이수와 반수석고 형태의 화학석고와 탈황석고를 각각 Blaine $5,000 \pm 200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 분쇄한 후, 시멘트대비 4% 투입 기준(0.04g)으로 에틸렌글리콜에 용해하여 Conductivity를 측정하였다.

<표 6>에서와 같이 석고의 종류 및 형태에 따라 Conductivity 값은 미미한 차이를 나타냈으며, 따라서 시멘트 중에 존재하는 석고가 Conductivity에 미치는 영향은 무시 가능한 것으로 판단되었다.

또한 久芳昭二⁵⁾ 등에 의하면 시멘트용 혼합제인 코로슬래그, 플라이애시, 고품위 석회석 등도 전도도에 미치는 영향을 무시 가능한 것으로 보고하고 있다.

이를 근거로 하여 공정에서 채취한 시멘트 23개 시료에 대하여 전도도법과 적정법으로 각각 비교 분석을 실시하였다. (<그림 8> 참조)

그 결과 f-CaO 평균값은 전도도법에 의한 측



<그림 8> 공정시멘트 분석 결과

정값이 약간 높은 값을 나타내어, 공정 클링커의 측정 결과와 유사하게 나타났으며, 역시 두 방법 간에는 매우 높은 상관계수를 나타내어 시멘트 분석에 있어서도 전도도법의 적용이 가능한 것으로 판단되었다.

IV. 결 론

이상과 같은 검토 결과, 클링커 f-CaO 정량을 위해 전도도를 이용한 기기분석법이 유용한 수단임을 확인하였으며 결론사항을 요약하면 아래와 같다.

1. 기기분석을 위한 f-CaO 용출조건은 80°C, 5분 교반이 적정하였으며, 측정시료의 분말도는 30 μm 잔분 20% 이하 범위가 적정하였다.
2. 전도도를 활용한 기기분석법은 적정 등에 의한 분석오차를 수반하지 않으며, 조작 단순화에 의해 분석시간을 크게 단축할 수 있었다.
3. 또한 석고나 기타 혼합재의 영향없이 시멘트의 f-CaO 정량에 확대적용이 가능한 것으로 판단되었다.

4. 기기분석에 의한 클링커 f-CaO 정량은 향후 자동분석을 통한 ON-LINE化에도 유용한 수단이 될 것으로 판단된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 박종필, "Free Lime의 신속정량방법 개선" 제21회 시멘트심포지움, pp. 98~101 (1993).
2. "에틸렌글리콜을 사용한 free-lime의 추출", Cement and Concrete Research, Vol. 12 (1982).
3. 本田昌弘, 城安市, 河村元勝, "クリンカー中のフリーラインの自動測定について", セメント製造技術シンポジウム報告集, 46, pp. 68~73 (1989).
4. DKK Corporation, "Instruction Manual for Conductivitymeter".
5. 久芳昭二 外, "電氣傳導度によるクリンカーおよびセメント中の遊離石灰の定量", セメント・コンクリート論文集 No. 52, pp. 62~66 (1998).